

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 74 31648

⑤4

Procédé et composition pour l'aluminage des surfaces métalliques.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 23 C 9/00.

⑫②

Date de dépôt 19 septembre 1974, à 14 h 51 mn.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 19 septembre 1973, n. 44.032/1973 et le 19 avril 1974, n. 17.163/1974 au nom de la demanderesse.*

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 11-4-1975.

⑦1

Déposant : Société dite : **ROOLS-ROYCE (1971) LIMITED**, résidant en Grande-Bretagne.

⑦2

Invention de : **Frank Cork, David Frederick Bettridge et Philip Charles Clarke.**

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : **Cabinet Kessler, 14, rue de Londres, 75009 Paris.**

La présente invention concerne un procédé d'aluminage des surfaces métalliques et une composition pour la mise en pratique de ce procédé.

- 5 Le procédé consistant à former une couche aluminée sur une surface métallique par la technique de l'aluminage en paquet est bien connu. Cette technique consiste normalement à enrober la surface à aluminer dans un mélange pulvérulent devant produire l'aluminage en paquet puis à chauffer ce mélange à une température appropriée dans une atmosphère contrôlée.
- 10 Ces techniques d'aluminage sont incommodes car elles exigent l'emploi de grandes quantités de mélanges aluminants, de prix élevé, et des installations de fours appropriées. En outre, ces techniques ne donnent pas de résultats complètement satisfaisants lorsqu'il s'agit d'aluminer des objets de grandes dimensions ou certaines portions particulières de ces objets.
- 15 D'autres difficultés surgissent lorsqu'il s'agit de réparer, par réalumination, des objets endommagés préalablement aluminés. Si une faible portion seulement de la couche aluminée a été endommagée, la totalité de cette couche doit être enlevée avant de pouvoir déposer une nouvelle couche aluminée et cette élimination entraîne invariablement une perte de matière de base pouvant avoir des conséquences fâcheuses sur les propriétés mécaniques et les tolérances d'usinage.
- 20

- Les compositions pour aluminage en paquet comprennent généralement un mélange de particules d'aluminium, un halogénure et une charge inerte. La surface à aluminer est enrobée dans la composition puis celle-ci est chauffée à une température suffisante pour qu'une partie des particules d'aluminium qu'elle contient se diffusent dans la surface et forment une couche aluminée.
- 25 On constate souvent que les couches aluminées réalisées sur des surfaces de forme complexe par le procédé d'aluminage en paquet n'ont pas une épaisseur uniforme. En général la couche aluminée tend à être plus épaisse dans les régions convexes et de faible rayon de courbure de la surface que dans les régions planes, concaves ou de grand rayon de courbure. L'expérience a révélé, par exemple, que si un objet métallique de section transversale en forme de profil aérodynamique était aluminé selon un procédé d'aluminage en paquet, la couche aluminée dans les régions de l'objet de faible rayon de courbure convexe avait une
- 30
- 40 profondeur quelquefois double de celle de la couche aluminée

dans les régions du même objet de grands rayons de courbure.

La présente invention a, entre autres, pour objet de réaliser un procédé et une composition permettant d'aluminer une surface métallique en éliminant substantiellement les inconvénients précités des procédés et des compositions d'aluminage en paquet.

C'est ainsi que, selon un aspect de l'invention, une composition d'enduction appropriée à l'aluminage d'une surface métallique comprend 5 à 50 % en poids d'un liant résineux organique, 2 à 25 % en poids d'un ou plusieurs halogénures, et le complément en particules finement divisées d'un alliage de point de fusion au moins égal à 1 100°C et contenant de 40 à 60 % en poids d'aluminium, le complément dudit alliage comprenant du fer, du cobalt, du nickel, du zircon ou une combinaison quelconque de ces éléments.

Les particules finement divisées dudit alliage auront, de préférence, un diamètre compris entre 30 et 150 microns.

Ledit alliage contiendra, de préférence, de 54 à 56,5 % en poids d'aluminium.

Ledit alliage sera, de préférence, un alliage binaire.

Le ou lesdits halogénures de la composition pourront être un ou des halogénures d'ammonium et/ou un ou des halogénures de cobalt et/ou un ou des halogénures de nickel.

Selon un autre aspect de l'invention, une composition d'enduction appropriée à l'aluminage d'une surface métallique comprend 5 à 50 % en poids d'un liant résineux organique, 2 à 20 % en poids d'un ou plusieurs halogénures d'ammonium, et le complément en particules finement divisées d'un alliage contenant, en poids, approximativement 50 % d'aluminium et 50 % de fer.

Ledit liant résineux organique sera, de préférence, un acrylate ou un alcool polyvinylique.

Ladite composition pourra contenir un ou plusieurs solvants en vue de régler sa viscosité à la valeur requise par le procédé envisagé pour l'application de la composition à la surface métallique à aluminer.

Selon un autre aspect de l'invention, un procédé d'aluminage d'une surface métallique consiste, successivement, à enduire la surface métallique à aluminer d'au moins une couche d'une composition telle que décrite ci-dessus, puis à effectuer

un traitement thermique aluminant dans lequel ladite surface métallique enduite est chauffée à une température comprise entre 800 et 1 100°C en atmosphère inerte ou réductrice pendant un temps suffisant pour permettre à une partie au moins de l'aluminium de l'alliage contenu dans la composition de se diffuser dans la surface métallique.

Si la composition enductrice contient également un ou plusieurs solvants, celui-ci ou ceux-ci seront, de préférence, éliminés par évaporation après application de la composition sur la surface métallique mais avant que cette surface ne soit soumise au traitement thermique aluminant.

De préférence, lorsque plus d'une couche de composition enductrice sera appliquée à la surface métallique avant le traitement thermique aluminant, le solvant de chaque couche sera éliminé par évaporation avant l'application de la couche suivante.

La surface à aluminer pourra comprendre du nickel, du cobalt, du fer, ou des alliages quelconques de ces éléments.

Le traitement thermique aluminant pourra être appliqué pendant un temps compris entre une demi-heure et seize heures.

L'atmosphère inerte pourra comprendre de l'argon.

L'atmosphère réductrice pourra comprendre de l'hydrogène.

Les compositions enductrices selon l'invention pourront être appliquées à la surface à aluminer par les procédés usuels d'épilage, d'immersion ou de projection. Il apparaîtra que l'application de tels procédés permet d'aluminer facilement des zones localisées de la surface sans recourir à des caches compliqués. En outre, lorsqu'une surface métallique déjà aluminée aura été endommagée et qu'une partie de la couche aluminée aura été perdue, cette couche pourra être réparée par application locale d'une composition enductrice selon l'invention suivie d'un traitement thermique conforme au procédé de celle-ci, ce qui évitera la nécessité de réaluminer la totalité de la surface.

On pense que, dans les procédés d'aluminage selon la présente invention, l'aluminium est amené à la surface à traiter, principalement par le mécanisme décrit ci-après, mais l'invention n'est pas limitée par l'exposé de ce mécanisme.

Lorsque la surface métallique enduite d'une composition selon l'invention est chauffée à une température comprise entre

800 et 1 100°C, le liant résineux organique contenu dans la composition brûle ou s'évapore. Le ou les halogénures résiduels réagissent alors avec l'aluminium présent dans les particules d'alliage pour former un ou plusieurs halogénures volatils d'aluminium. Ce ou ces derniers, en prenant contact avec la surface métallique, se décomposent pour déposer l'aluminium sur cette surface. L'aluminium ainsi déposé se diffuse alors dans la surface métallique pour former une couche aluminée, c'est-à-dire contenant un alliage composé d'aluminium et du ou des métaux constitutifs de la surface métallique. Il s'est révélé que la diffusion des autres constituants des particules d'alliage dans la surface métallique était minime.

On voit donc que le mécanisme prédominant dans les procédés et compositions d'aluminage selon la présente invention est différent de celui des procédés et compositions anciens d'aluminage en paquet dans lesquels le mécanisme prédominant est la diffusion directe, dans la surface à aluminer, des particules d'aluminium contenues dans la composition aluminante.

Dans les procédés et les compositions d'aluminage selon l'invention, la quantité d'aluminium disponible pour la diffusion dans la surface à aluminer dépend directement de la quantité d'halogénures présente dans la composition. Ceci est en contradiction avec les procédés d'aluminage utilisant des compositions pour aluminage en paquet dans lesquelles la quantité d'aluminium disponible pour la diffusion dans la surface à aluminer dépend directement de la concentration de particules d'aluminium dans la composition aluminante au voisinage de la surface à aluminer. On voit donc que, du fait que dans les procédés et compositions d'aluminage selon l'invention l'aluminium est disponible au voisinage de la surface à aluminer sous forme d'halogénures d'aluminium volatilisés, on peut arriver à une répartition plus régulière de la déposition d'aluminium qu'on ne le pouvait généralement avec les procédés et compositions d'aluminage anciens. L'expérience a révélé qu'en pratique les revêtements aluminés réalisés conformément à la présente invention se distinguaient de ceux réalisés par les procédés anciens d'aluminage en tas par leur profondeur essentiellement constante, même sur des surfaces de formes géométriques complexes.

Les exemples qui suivent serviront à illustrer la présente invention.

Exemple. 1

On réalise une composition aluminante telle qu'indiqué ci-dessous et on la mélange bien pour arriver à une répartition essentiellement régulière des composants :

- 5 - Solution à 40 % v/v de :
- polybutylméthacrylate dans du xylène 200 g
- Particules d'alliage contenant, en poids,
55 % d'aluminium et 45 % de cobalt, de dimensions comprises entre 30 et 150 microns de
- 10 diamètre, et pratiquement complètement dégraissées 770 g
- Chlorure d'ammonium 150 g
- Xylène (pour produire la viscosité requise) voir ci-dessous.

15 On ajoute le xylène à la composition aluminante jusqu'à ce que sa viscosité soit suffisante pour laisser sur un panneau d'essai, une fois sèche un enduit d'épaisseur comprise entre 0,6 et 1 mm. Ce procédé de détermination de la viscosité de la composition aluminante est nécessité par le fait que la viscosité

20 désirée est trop élevée pour être mesurée par les dispositifs usuels.

On prépare par soufflage abrasif avec des grains d'alumine de module 19 à 22, élimination des particules pulvérulentes à l'air comprimé, et dégraissage en vapeur de trichloroéthylène, une aube de turbine de moteur à turbine à gaz faite de l'alliage

25 à base de nickel connu sous le nom déposé de Nimonic 108 et de composition suivante :

	Carbone	0,15 % en poids	
	Silicium	1 %	-
	Cuivre	0,2 %	-
30	Fer	1 %	-
	Manganèse	1 %	-
	Chrome	14 à 15,7 %	-
	Titane	0,9 à 1,5 %	-
	Aluminium	4,5 à 4,9 %	-
35	Cobalt	18 à 22 %	-
	Molybdène	4,5 à 5,5 %	-
	Plomb	0,0025 %	-

Complément : Nickel plus impuretés.

L'aube est immergée dans la composition aluminante puis en

40 est extraite à la vitesse commandée de 200 mm par minute. On

laisse l'aube ensuite sécher à l'air pendant 30 minutes pour
laisser évaporer le solvant avant de la retremper et de l'extraire
une seconde fois dans la composition aluminante de la même
façon que la première fois. On laisse également sécher la secon-
de couche à l'air, mais pendant une heure.

L'aube ainsi enduite est alors chauffée dans de l'argon à
une température de 1 000°C et maintenue à cette température
pendant une heure et demie. On laisse l'aube refroidir dans l'ar-
gon.

Tout excès de composition aluminante est enlevé de l'aube
au moyen d'une brosse, puis l'aube est immergée dans une solu-
tion aqueuse à 5 % d'acide citrique bouillante.

L'aube est alors coupée transversalement pour examiner
l'enduit aluminé obtenu. On constate que cet enduit se compose
de deux couches : une couche interne consistant en un mélange
de carbures complexes du métal de l'aube et une couche externe
d'aluminure. L'épaisseur totale des couches d'aluminure et de
carbure est comprise entre 0,04 et 0,055 mm. L'épaisseur de la
couche de carbure seule est de 0,007 mm.

Exemple 2

On prépare une composition aluminante identique à celle
décrite dans l'exemple 1.

On prépare, comme dans l'exemple précédent, une aube de
turbine de moteur à turbine à gaz faite d'un alliage à base de
nickel connu sous le nom déposé de Nimonic 118 et de composition
suivante :

Carbone	0,2 % en poids	
Silicium	1 %	-
Cuivre	0,2 %	-
Fer	1 %	-
Manganèse	1 %	-
Chrome	14 à 16 %	-
Titane	3,5 à 5,5 %	-
Aluminium	4,5 à 5,5 %	-
Cobalt	13 à 17 %	-
Molybdène	3 à 5 %	-
Plomb	0,0025%	-

Complément : Nickel plus impuretés.

L'aube est immergée dans la composition aluminante puis en
est retirée à la vitesse commandée de 200 mm par minute. On

laisse l'aube enduite sécher à l'air pendant 30 minutes avant de la retremper une seconde fois dans la composition aluminante puis de l'en extraire, comme précédemment. On laisse sécher la seconde couche à l'air, mais pendant une heure.

- 5 L'aube enduite est alors chauffée dans de l'argon à une température de 950°C et maintenue à cette température pendant une heure et demie, puis on la laisse refroidir dans l'argon.

Tout excès de composition aluminante est enlevé de l'aube au moyen d'une brosse, puis l'aube est immergée dans une solution aqueuse à 5 % d'acide citrique bouillante.

10 L'aube est alors coupée transversalement pour examiner l'enduit aluminé obtenu. On constate que cet enduit se compose de deux couches : une couche interne consistant en un mélange de carbures complexes du métal de l'aube, et une couche externe
15 d'aluminure. L'épaisseur totale des couches d'aluminure et de carbure est comprise entre 0,025 et 0,04 mm. L'épaisseur de la couche de carbure seule est de 0,0025 mm.

Exemple 3

On réalise une composition aluminante telle qu'indiqué ci-dessous et on la mélange bien pour arriver à une répartition essentiellement régulière des composants :

- Solution à 40 % en polyméthylméthacrylate
dans du xylène 90 g
- Poudre de ferroaluminium (50 % Al, 50% Fe)
25 diamètre 150 microns (granulée, dégraissée) 225 g
- Chlorure d'ammonium 0,25 g
- Méthylcyclohexanone - en quantité suffisante
pour produire une viscosité d'environ 40 secondes dans un
B4 à 20°C.

30 On prépare, par soufflage abrasif avec des grains d'alumine de module 19 à 22, élimination des particules pulvérulentes à l'air comprimé, et dégraissage en vapeur de trichloroéthylène, une aube de turbine de moteur à turbine à gaz faite de l'alliage à base de nickel connu sous le nom déposé de
35 Nimonic 105 et de composition suivante :

	Carbone	0,2 % en poids
	Silicium	1 % -
	Cuivre	0,5 % -
	Fer	2 % -
40	Manganèse	1 % -

Chrome	13,5 à 15,75 % en poids
Titane	0,9 à 1,5 % -
Aluminium	4,5 à 4,9 % -
Cobalt	18 à 22 % -
Molybdène	4,5 à 5,5 % -
Plomb	0,005 % -

Complément : Nickel plus impuretés.

L'aube est recouverte, par immersion, de deux couches de la composition aluminante. On laisse la première couche sécher à l'air pendant 30 minutes avant l'application de la seconde couche.

Après avoir laissé la seconde couche sécher à l'air pendant 30 minutes, on chauffe l'aube à une température de 870°C dans l'argon et on la maintient à cette température pendant 6 heures.

Après l'avoir laissée refroidir dans l'argon, on examine l'aube et on constate qu'il s'y est déposé une couche d'alumure et de carbure d'épaisseur comprise entre 0,015 et 0,036 mm. La couche de carbure seule a une épaisseur comprise entre 0,004 et 0,010 mm.

Exemple 4

Une aube de turbine de moteur à turbine à gaz, semblable à celle de l'exemple 3, est nettoyée et enduite de deux couches de la composition aluminante utilisée dans l'exemple 3 et de la même manière que dans cet exemple. On laisse la première couche sécher à l'air pendant 30 minutes avant l'application de la seconde couche.

Après avoir laissé sécher la seconde couche à l'air pendant 30 minutes, on chauffe l'aube à une température de 1 030°C dans l'argon et on la maintient à cette température pendant trois heures.

Après l'avoir laissée refroidir dans l'argon, on examine l'aube et l'on constate qu'il s'y est déposé une couche d'alumure et de carbure d'épaisseur comprise entre 0,025 et 0,040 mm. On constate que la couche de carbure seule a une épaisseur comprise entre 0,006 et 0,010 mm.

Exemple 5

Une aube de turbine de moteur à turbine à gaz, semblable à celle de l'exemple 3, est nettoyée et enduite de deux couches de la composition aluminante utilisée dans l'exemple 3 et de la même manière que dans cet exemple. On laisse la première couche

sécher à l'air pendant 30 minutes avant l'application de la seconde couche.

5 Après avoir laissé sécher la seconde couche à l'air pendant 30 minutes, on chauffe l'aube à une température de $1\ 100^{\circ}\text{C}$ dans l'argon et on la maintient à cette température pendant 2 heures.

10 Après l'avoir laissée refroidir dans l'argon, on examine l'aube et l'on constate qu'il s'y est déposé une couche d'aluminure et de carbure d'épaisseur comprise entre 0,025 et 0,036 mm. On constate que la couche de carbure seule a une épaisseur comprise entre 0,008 et 0,013 mm.

15 On a constaté que la couche d'aluminure des revêtements réalisés conformément au procédé et à la composition de la présente invention sur des alliages à base de nickel correspond à la composition d'aluminure (NiAl) hyper-stoechiométrique comparativement ductile contenant environ 35 à 40 % d'aluminium.

20 D'une façon générale on a constaté que, plus la température à laquelle s'effectuait le traitement de diffusion était élevée, plus la couche de carbure obtenue était épaisse. On a constaté en outre que des températures de diffusion plus élevées entraînaient des concentrations d'aluminium plus faibles dans la couche d'aluminure.

25 On comprendra que, bien que l'invention ait été décrite en se référant à des surfaces en alliage à base de nickel, d'autres surfaces métalliques, telles que des surfaces à base de fer ou de cobalt, peuvent être aluminées par les procédés et les compositions conformes à la présente invention.

R E V E N D I C A T I O N S

=====

1.- Composition d'enduction destinée à l'aluminage d'une surface métallique, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 à 50% en poids d'un liant résineux organique, 2 à 25 % en poids d'un ou plusieurs halogénures, et le complément en particules finement divisées d'un alliage de point de fusion au moins égal à 1 100°C et contenant de 40 à 60 % en poids d'aluminium, le complément dudit alliage comprenant du fer, du cobalt, du nickel, du zircon ou une combinaison quelconque de ces éléments.

2.- Composition d'enduction selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules finement divisées dudit alliage ont un diamètre compris entre 30 et 150 microns.

3.- Composition d'enduction selon une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit alliage contient de 54 à 56,5 % en poids d'aluminium.

4.- Composition d'enduction selon une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que ledit alliage est un alliage binaire.

5.- Composition d'enduction selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le ou lesdits halogénures de la composition sont un ou des halogénures d'ammonium ou un ou des halogénures de cobalt ou un ou des halogénures de nickel.

6.- Composition d'enduction appropriée à l'aluminage d'une surface métallique, caractérisée en ce que ladite composition comprend 5 à 50 % en poids d'un liant résineux organique, 2 à 20 % en poids d'un ou plusieurs halogénures d'ammonium et le complément en particules finement divisées d'un alliage contenant, en poids, approximativement 50 % d'aluminium et 50 % de fer.

7.- Composition d'enduction selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit liant résineux organique est un acrylate ou un alcool polyvinylique.

8.- Composition d'enduction selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs solvants destinés à régler sa viscosité à la valeur requise par le procédé envisagé pour l'application de la composition à la surface métallique à aluminer.

9.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique, caracté-

risé en ce qu'il consiste à enduire la surface métallique à aluminer d'au moins une couche selon une quelconque des revendications 1 à 8, puis à effectuer un traitement thermique aluminant dans lequel ladite surface métallique enduite est
5 chauffée à une température comprise entre 800 et 1 100°C en atmosphère inerte ou réductrice pendant un temps suffisant pour permettre à une partie au moins de l'aluminium de l'alliage contenu dans la composition de se diffuser dans la surface métallique.

10 10.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon la revendication 9 au moyen d'une composition d'enduction selon la revendication 7, caractérisé en ce que le ou les solvants de ladite composition seront éliminés par évaporation après application de ladite composition sur la surface métallique mais avant que cette dernière ne soit soumise audit traitement thermique d'aluminage.
15

11.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon la revendication 10, caractérisé en ce que, lorsque plus d'une couche de composition enductrice est appliquée à la surface
20 métallique avant le traitement thermique d'aluminage, le solvant de chaque couche est éliminé par évaporation avant l'application de la couche suivante.

12.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce
25 que la surface à aluminer comprend du nickel, du cobalt, du fer, ou des alliages quelconques de ces éléments.

13.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que ledit traitement thermique d'aluminage est appliqué pendant un
30 temps compris entre une demi-heure et seize heures.

14.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que ladite atmosphère inerte comprend de l'argon.

15.- Procédé d'aluminage d'une surface métallique selon
35 une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que ladite atmosphère réductrice comprend de l'hydrogène.